

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-105298

(43)Date of publication of application : 10.04.2002

---

(51)Int.Cl.

C08L 67/04

C08J 5/18

C08K 5/00

C08K 9/06

---

(21)Application number : 2000-298817

(71)Applicant : SHIMADZU CORP

(22)Date of filing : 29.09.2000

(72)Inventor : HORIBE YASUMASA  
KANAMORI KENJI

---

(54) LACTIC ACID RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lactic acid resin composition having excellent impact resistance, degradable in a natural environment, having sufficient mechanical properties and excellent molding properties.

SOLUTION: The lactic acid resin composition is composed of (A) an aliphatic polyester resin mainly having a lactic acid component, and (B) inorganic fillers having aspect ratio of 5 or more. The lactic acid polymer is excellent in biodegradability, rigidity, toughness and heat resistance, and has beautiful appearance and an excellent impact resistance. A molding product from the composition is provided.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-105298  
(P2002-105298A)

(43) 公開日 平成14年4月10日 (2002. 4. 10)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号  | F I           | テーマコード* (参考)    |
|---------------------------|-------|---------------|-----------------|
| C 0 8 L 67/04             | Z B P | C 0 8 L 67/04 | Z B P 4 F 0 7 1 |
| C 0 8 J 5/18              | C F D | C 0 8 J 5/18  | C F D 4 J 0 0 2 |
| C 0 8 K 5/00              |       | C 0 8 K 5/00  |                 |
| 9/06                      |       | 9/06          |                 |

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-298817 (P2000-298817)

(22) 出願日 平成12年9月29日 (2000. 9. 29)

(71) 出願人 000001993

株式会社島津製作所

京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地

(72) 発明者 堀部 泰正

京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会  
社島津製作所内

(72) 発明者 金森 健志

京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会  
社島津製作所内

(74) 代理人 100097892

弁理士 西岡 義明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 乳酸系樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、耐衝撃性に優れ、自然環境下で分解可能であり、十分な機械特性を持ち、かつ成形性に優れた耐衝撃性乳酸系ポリマー組成物を提供する。

【解決手段】 本発明は、主として乳酸成分からなる脂肪族ポリエステル樹脂(A)、アスペクト比が5以上の無機充填剤(B)からなる組成物に関するものであり、生分解性、剛性、靱性及び耐熱性に優れ、かつ外観美麗な耐衝撃性に優れた乳酸系ポリマーを提供するものである。又、本発明は、その組成物より得た成型品に関するものである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】主として乳酸成分からなる脂肪族ポリエステル樹脂(A)と、アスペクト比5以上を有する無機充填剤成分(B)からなり、衝撃強度が $5\text{ kJ/m}^2$ 以上である事を特徴とする乳酸系樹脂組成物。

【請求項2】脂肪族ポリエステル樹脂(A)がポリ乳酸と、ポリ乳酸以外の脂肪族ポリエステル樹脂(C)からなる少なくとも2成分以上の複合体である事を特徴とする請求項1記載の乳酸系樹脂組成物。

【請求項3】無機充填剤成分(B)がシラン系カップリング剤で表面処理されている事を特徴とする請求項1又は2記載の乳酸系樹脂組成物。

【請求項4】可塑剤(D)を5～50重量%含む事を特徴とする請求項1～3に記載の乳酸系樹脂組成物。

【請求項5】脂肪族ポリエステル樹脂(A)と可塑剤(D)の混合物が、それぞれ単独及び相互に架橋構造を有する重合体である事を特徴とする請求項1～4に記載の乳酸系樹脂組成物。

【請求項6】請求項1～5のいずれかに記載の組成物からなるフィルム、シート、被覆材、ブロー成形体、射出成形体、押出し成形体、繊維、または不織布、包装材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、主として乳酸成分からなる脂肪族ポリエステル樹脂にアスペクト比が5以上の無機充填材を配合する事で衝撃強度が $5\text{ kJ/m}^2$ 以上である事を特徴とする乳酸系ポリマー組成物、及び更に可塑剤成分を含む組成物と、それら組成物からなる成形体に関する。本発明の組成物は、硬質脆性な乳酸系ポリマーにアスペクト比5以上の無機充填材を配合する事で耐衝撃性に優れ、十分な機械的強度を持ち、成形性が良好で、かつ廃棄性に優れる為、本発明の組成物を用いる事で耐衝撃性・機械特性に優れ、かつ外観美麗な生分解性成形体を得る事が可能である。

## 【0002】

【従来の技術】近年、自然環境保護の見地から、自然環境中で分解する生分解性樹脂からなる成型品が求められ、脂肪族ポリエステルなどの自然分解性樹脂による研究が活発に行われている。その1例として、ポリ乳酸がある。ポリ乳酸は、融点が $150\sim 180^\circ\text{C}$ と比較的高く、しかも透明性に優れる為、成型用材料として期待されている。しかし、ポリ乳酸は、その剛直な分子構造の為に、強度は高い一方、耐衝撃性に劣り脆いという欠点がある。又、ポリ乳酸以外の脂肪族ポリエステルは、一般に柔軟性・耐衝撃性に優れているが、ポリ乳酸に比べ低く融点 $60\sim 110^\circ\text{C}$ 、ガラス転移温度も室温以下で結晶性も高い為不透明であり、強度も低い。このように、現在市販されているいずれの生分解性樹脂も、単独ではそれぞれ欠点を有し、機械特性のバランスに優れた成型品が得られていないのが現状であり、改良が望まれている。

【0003】特開平9-272794号公報、特開平9-111107公報等では、ポリ乳酸にポリ乳酸以外の脂肪族ポリエステルをブレンドする事で、不透明ながら耐衝撃性に優れた材料が得られる事を報告しているが、実際には混合する樹脂の粘度、分子量等の違いにより相分離を起こし、ストランド化、ペレット化が困難な場合も発生し、また得られる成形品表面も相分離により混合ムラが見られる場合がある。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、多成分系の脂肪族ポリエステル組成物とアスペクト比5以上の無機充填材を混合する事で、熔融特性、機械特性、耐衝撃性などが改善され、かつ廃棄性に優れた生分解性樹脂組成物を提供する事にある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討の結果、乳酸系ポリマーにアスペクト比5以上の無機充填材を混合する事で、耐衝撃性、熔融特性、機械特性などが改善され、かつ廃棄性に優れた組成物が得られる事を見いだした。すなわち、本発明は、主として乳酸成分からなる脂肪族ポリエステル樹脂(A)、アスペクト比が5以上の無機充填剤(B)からなる組成物に関するものであり、生分解性、剛性、靱性及び耐熱性に優れ、かつ外観美麗な耐衝撃性に優れた乳酸系ポリマーを提供するものである。又、本発明は、その組成物より得た成型品に関するものである。

## 【0006】

【発明の実施の形態】本発明において、主として乳酸成分からなる脂肪族ポリエステル樹脂(A)とは、実質的に乳酸成分がL-乳酸及び/又はD-乳酸由来のモノマー単位で構成されるポリマーである。ここで「実質的に」とは、本発明の効果を損なわない範囲で、L-乳酸またはD-乳酸に由来しない、他のモノマー単位を含んでいても良いという意味である。

【0007】主として乳酸成分からなる脂肪族ポリエステル樹脂(A)の製造方法としては、既知の任意の重合方法を採用する事ができる。最も代表的に知られているのは、乳酸の無水環状二量体であるラクチドを開環重合する方法(ラクチド法)であるが、乳酸を直接縮合重合しても構わない。また、分子量としては、重量平均分子量で、50,000～300,000の範囲が好ましい。かかる範囲を下回ると機械物性等が十分発現されず、上回る場合は加工性に劣る。主として乳酸成分からなる脂肪族ポリエステル樹脂(A)が、L-乳酸及び/又はD-乳酸に由来するモノマー単位からだけなる場合には、重合体は結晶性で高融点を有する。しかも、L-乳酸、D-乳酸由来のモノマー単位の比率(L/D比と略称する)を変化させることにより、結晶性・融点を自在に調節する事ができるので、用途に応じ、実用特性を制御する事を可能にする。

【0008】本発明において、ポリ乳酸以外の脂肪族ポ

リエステル (C) (以下、単に「脂肪族ポリエステル」

(C) という)とは、1成分または2成分以上の複合体でも良く、例えばそのうちの1成分としては、脂肪族カルボン酸成分と脂肪族アルコール成分からなるポリマーやε-カプロラクトンなど環状無水物を開環重合して得られた脂肪族ヒドロキシカルボン酸ポリマーなどが挙げられる。これらを直接重合して高分子量物を得る方法と、オリゴマー程度に重合した後、鎖延長剤等で高分子量物を得る間接的な方法がある。また脂肪族ポリエステル(C)は、主として上記脂肪族ポリエステル成分を含む組成物であれば共重合体あるいは他樹脂との混合複合体であってもよい。

【0009】本発明に使用される脂肪族ポリエステル(C)は、ジカルボン酸とジオールからなる事が好ましい。脂肪族ジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカン酸などの化合物、又はこれらの無水物や誘導体が挙げられる。一方、脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、オクタンジオール、シクロヘキサジメタノールなどのグリコール系化合物、及びこれらの誘導体が一般的である。いずれも炭素数2~10のアルキレン基、シクロ環基又はシクロアルキレン基をもつ化合物で、縮重合により製造される。カルボン酸成分或いはアルコール成分のいずれにおいても、2種以上用いても構わない。

【0010】又、溶融粘度の向上の為ポリマー中に分岐を設ける目的で3官能以上のカルボン酸、アルコール或いはビドロキシカルボン酸を用いても構わない。これらの成分は、多量に用いると得られるポリマーが架橋構造を持ち、熱可塑性でなくなったり、熱可塑性であっても部分的に高度に架橋構造をもったマイクロゲルを生じる場合がある。従って、これら3官能以上の成分は、ポリマー中に含まれる割合はごくわずかで、ポリマーの化学的性質、物理的性質を大きく左右するものではない程度に含まれる。多官能成分としては、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸或いはペンタエリスリットやトリメチロールプロパンなどを用いる事が出来る。

【0011】製造方法のうち、直接重合法は、上記の化合物を選択して化合物中に含まれる、あるいは重合中に発生する水分を除去しながら高分子量物を得る方法である。又、間接重合法としては、上記化合物を選択してオリゴマー程度に重合した後、分子量増大を目的として、少量の鎖延長剤、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなどのジイソシアネート化合物を使用して高分子量化する方法がある。あるいはカーボネート化合物を用いて脂肪族ポリエステルカーボネートを得る方法がある。

【0012】本発明に使用される充填剤成分(B)としては、特に限定されるものではないが、例えば、繊維状物で

ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維、ビニロン繊維、アルミナ繊維、金属繊維等、針状物でチタン酸カリウム、PMF(スラグ繊維)、ウォラストナイト、ゾノトライト、ホスフェートファイバー、石膏繊維、MOS、ドーソナイト、針状MgO、アルミニウムボレート、アスベスト、針状水酸化マグネシウム、その他のウイスキー等、板状物でタルク、マイカ、セリサイト、ガラスフレーク、各種金属箔、黒鉛、BN(六方晶)、MIO(板状酸化鉄)、板状炭カル、板状水酸化アルミニウム等、球・粒状その他一炭カル、シリカ、クレー、各種鉱石粉砕品、各種ビーズ、各種バルーン、テトラポット型酸化亜鉛等が挙げられる。特にケイ酸カルシウムのような天然鉱物やウイスキー形状の炭酸カルシウム、チタン酸カリ、カーボン等のアスペクト比が5以上であるフィラーである事が好ましい。アスペクト比が5より小さいとフィラー同士の相互作用が低くなり好ましくない。充填剤成分(B)の添加量は、1~30重量%である事が好ましい。より好ましくは、5~15重量%である。添加量が1重量%より少ないと充填剤添加による強度向上などの効果が十分でなく、30重量%より多いと分散性が低下し、充填剤凝集部でクラックが発生し易くなり強度が低下する為好ましくない。

【0013】更に、シラン系カップリング剤等により表面を処理したものである事が好ましい。表面をカップリング処理していないフィラーでは界面剥離による強度低下の可能性がある為好ましくない。シラン系カップリング剤としては、例えば、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、β-(3,4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニルγ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、ω-メタクリロキシアルキルトリメトキシシラン(メタクリロキシ基と珪素原子との間の炭素数:3~12)、ω-メタクリロキシアルキルトリエトキシシラン(メタクリロキシ基と珪素原子との間の炭素数:3~12)などを挙げることができるが、これらに限定されない。

【0014】本発明において可塑剤(D)は、特に限定されないが、例えば塩化ビニルポリマー用に広く使用されている可塑剤としてフタル酸エステル、アジピン酸エステル、グリコール酸誘導体、エーテルエステル誘導体、グリセリン誘導体、アルキル磷酸エステル、ジアルキレーテル、ジエステル、トリカルボン酸エステル、ポリエステル、ポリグリコールジエステル、アルキルアルキレーテル